

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-231457

(43)Date of publication of application : 16.08.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

H05B 33/14

(21)Application number : 2001-026415

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 02.02.2001

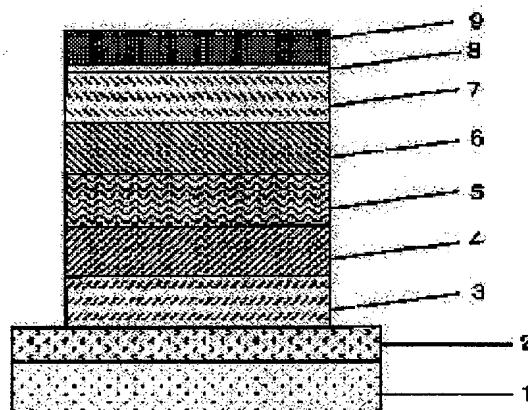
(72)Inventor : SUZUKI MUTSUMI  
FUKUYAMA MASAO

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescence element excellent in driving durability by improving the element constitution of the organic electroluminescence element.

SOLUTION: This organic electroluminescence element has a pair of electrodes and an organic layer of at least one layer sandwiched between the electrodes. A metal diffusion preventive belt is arranged on an interface between at least one electrode and the organic layer so that the organic electroluminescence element excellent in driving durability can be provided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-231457  
(P2002-231457A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002.8.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 B 33/26		H 0 5 B 33/26	A 3 K 0 0 7
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-26415(P2001-26415)

(22) 出願日 平成13年2月2日 (2001.2.2)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 鈴木 睦美

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 福山 正雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

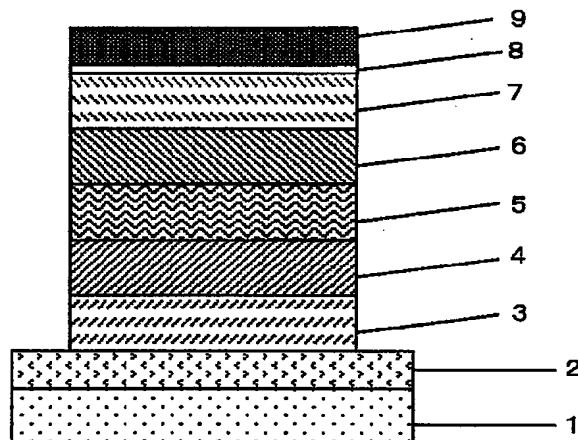
Fターム(参考) 3K007 AB04 AB11 CA01 CB01 CB04  
DA01 DB03 EB00

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 有機電界発光素子の素子構成を改良することによって、駆動耐久性に優れた有機電界発光素子を実現すること。

【解決手段】 一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子において、少なくとも一方の電極と有機層との界面に金属拡散防止帯を設けることにより、駆動耐久性に優れた有機電界発光素子が得られた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一対の電極と、前記一対の電極に挟まれた少なくとも一層以上の有機層と、前記電極と前記有機層との界面に金属拡散防止帯を有する有機電界発光素子。

【請求項 2】 金属拡散防止帯と接する電極がリチウム、マグネシウム、カルシウム又はそれらの化合物を含む請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】 金属拡散防止帯が、それと接する電極中に含まれている金属と錯形成する化合物を含む請求項 1 又は 2 記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】 金属拡散防止帯が、フェナントロリン誘導体、ビピリジン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体又はオキシシン誘導体のいずれかを含む請求項 1、2 又は 3 記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】 金属拡散防止帯が一つの層から構成されており、その厚さが 5 nm 以下である請求項 1 ないし 4 のいずれか記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】 金属拡散防止帯が島状に形成されている請求項 1 ないし 4 のいずれか記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種の表示装置として広範囲に利用される発光素子であって、安定性に優れた有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光素子は、自己発光のために液晶素子にくらべて明るく、鮮明な表示が可能であるため、古くから多くの研究者によって研究されてきた。現在実用レベルに達した電界発光素子としては、無機材料の ZnS を用いた素子がある。しかし、この様な無機の電界発光素子は、発光のための駆動電圧として 50 V 以上が必要であるため、広く使用されるには至っていない。

【0003】これに対して有機材料を用いた電界発光素子である有機電界発光素子は、従来実用的なレベルからはほど遠いものであったが、1987年にイーストマン・コダック社のシー・ダブリュ・タン (C. W. Tang) らによって開発された積層構造素子によりその特性が飛躍的に進歩した。彼らは蒸着膜の構造が安定で電子を輸送することのできる蛍光体からなる層 (電子輸送性発光層) と、正孔を輸送することのできる有機物からなる層 (正孔輸送層) とを積層し、両方のキャリアーを蛍光体中に注入して発光させることに成功した。

【0004】これによって有機電界発光素子の発光効率が向上し、10 V 以下の電圧で 1000 cd/m<sup>2</sup> 以上の発光が得られるようになった。その後多くの研究者によってその特性向上のための研究が行われ、現在では 10000 cd/m<sup>2</sup> 以上の発光特性が得られている。

【0005】有機電界発光素子を発光させるには 1 μm 未満の薄い膜に数 V の電圧を印加する。このとき素子に

は 1 MV/cm 近くの強い電界がかかっており、特に電子注入電極 (陰極) と有機膜との界面には、より強い電界が印加されているものと思われる。有機電界発光素子の陰極には、その電子注入効率を高くするために、アルカリ金属またはアルカリ土類金属をその構成材料の一つとして用いるか、あるいは単独で用いることが一般的に行われているが、これらの金属は反応性が高いため、界面近傍の強電界によって有機膜中に拡散した場合に、有機分子と反応するなどして、素子特性に影響を与えると考えられる。特に連続駆動時には、強電界下に長時間さらされるため、金属の拡散が進行し特性を大きく変化させられると思われる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機電界発光素子の素子構成を改良することによって、陰極から有機膜への金属の拡散を防止し駆動耐久性に優れた有機電界発光素子を実現することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層以上の有機層を有しており、少なくとも一方の電極と有機層との界面に金属拡散防止帯が設けられていることを特徴としたものである。

【0008】

【発明の実施の形態】請求項 1 に記載の発明は、一対の電極と、前記一対の電極に挟まれた少なくとも一層以上の有機層と、前記電極と前記有機層との界面に金属拡散防止帯を有する有機電界発光素子であり、連続定電流駆動時の輝度低下を抑制するという作用を有する。

【0009】請求項 2 に記載の発明は、金属拡散防止帯と接する電極がリチウム、マグネシウム、カルシウム又はそれらの化合物を含む請求項 1 記載の有機電界発光素子であり、電極にこれらの原子が含まれている場合に、低電圧でかつ定電流駆動時の電圧変化の少ない素子を実現することができる。

【0010】請求項 3 に記載の発明は、金属拡散防止帯が、それと接する電極中に含まれている金属と錯形成する化合物を含む請求項 1 又は 2 記載の有機電界発光素子であり、定電流駆動時の電圧変化を少なくし、輝度低下を抑制するという作用を有する。

【0011】請求項 4 に記載の発明は、金属拡散防止帯が、フェナントロリン誘導体、ビピリジン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体又はオキシシン誘導体のいずれかを含む請求項 1、2 又は 3 記載の有機電界発光素子であり、金属と錯形成しやすい分子を用いることにより、より定電流駆動時の輝度低下・電圧変化を抑制することができるという作用を有する。

【0012】請求項 5 に記載の発明は、金属拡散防止帯が一つの層から構成されており、その厚さが 5 nm 以下である請求項 1 ないし 4 のいずれか記載の有機電界発光素

子であり、金属拡散防止体の厚さを薄くすることにより、より駆動電圧の低い素子を実現することができるという作用を有する。

【0013】請求項6に記載の発明は、金属拡散防止帯が島状に形成されている請求項1ないし4のいずれか記載の有機電界発光素子であり、電極から有機層へ電荷の注入がスムーズになり駆動電圧の低い素子が得られるという作用を有する。

【0014】以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。

【0015】(実施の形態1) 図1は本発明による有機電界発光素子の概略構成を示す断面図である。ガラス基板1上に陽極2を形成し、その上に正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6、電子注入層7、金属拡散防止帯8、陰極9を形成したものである。正孔注入層と正孔輸送層、電子輸送層と電子注入層はそれぞれ一つの層で兼ねることができる。さらに発光層と正孔注入輸送層、発光層と電子注入輸送層を兼ねることもできる。

【0016】陽極2には透明電極としてインジウム錫酸化物(ITO)や半透明電極として金薄膜を用いることができる。

【0017】電荷注入輸送層は、正孔注入輸送層と電子注入輸送層に大別される。それぞれ、電極からの電荷の注入を容易にし、注入された電荷を発光領域まで輸送するという働きをする。電荷注入層と電荷輸送層を一つの材料で兼ねる場合と別々の材料を用いる場合とがある。

【0018】正孔注入層3のための材料としては、陽極からの正孔の注入を容易にするため、HOMOレベルの小さい材料が使用される。具体的には、銅フタロシアニン(CuPc)やトリス{4-[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]フェニル}アミン(m-MTDAT A)などがあげられる。

【0019】また正孔輸送層4としては、正孔輸送性の強い材料が使用され、具体的にはN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)などのトリフェニルアミン誘導体などを用いることができる。

【0020】一方、電子輸送層6としては電子輸送性の強い材料が用いることができ、具体的にはフェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体やトリス(8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウム(Alq)などに代表されるキノリノール金属錯体などの使用が検討されている。

【0021】さらに電子注入層7としてはポルフィリン誘導体や上記電子輸送材料と金属との混合膜を用いることが検討されている。

【0022】発光層5としては数多くの化合物群が検討されているが、基本的には電子・正孔の注入が可能でかつ蛍光・りん光を有する物質であれば使用できる。ま

た、成膜性に優れた材料の中に色素を少量分散させた膜を発光層として用いることにより、素子の高効率化、長寿命化および発光色の調整をすることも検討されている。この手法は、単独では結晶化しやすい、あるいは濃度消光を起こしやすい蛍光色素に対して非常に有効である。

【0023】陰極9は有機膜に電子が注入できることが必要であり、従来の技術の項で述べたようなアルカリ金属またはアルカリ土類金属またはその化合物を構成材料の一つとして用いることが多い。具体的にはリチウム、マグネシウムやカルシウム、あるいはこれらの金属や化合物を他の金属と組み合わせて用いることができる。

【0024】本発明によれば、上記電子注入層(または電子注入輸送層)と陰極9の間に金属拡散防止帯8を設けることにより、連続定電流駆動時の輝度低下や電圧上昇を抑制することができる。この金属拡散防止帯は均一な層であってもよいし、不均一な島状に形成されていてもよいが、防止帯の領域としては0.1nmから5nm程度が望ましい。この金属拡散防止帯には金属と相互作用を有するような材料を用いることができる。特に金属と錯化合物を形成することのできるフェナントロリン誘導体、ビピリジン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキシシン誘導体などを用いることによって、より効率的に陰極からの金属の拡散を防ぐことができる。なお、これらの材料は他の材料と混合して用いてもよい。混合して用いる場合、前述した化合物が50%以上含まれていることが望ましい。

【0025】

【実施例】次に、本発明の具体例を説明する。

【0026】(実施例1) 基板にはガラス上に透明な陽極としてインジウム錫酸化膜(ITO)をあらかじめ形成し、電極の形にパターニングしたものを用いた。この基板を十分に洗浄した後、蒸着する材料と一緒に真空装置内にセットし、 $10^{-4}$ Paまで排気した。その後、正孔注入輸送層としてN,N'-ビス[4'-(N,N-ジフェニルアミノ)-4-ビフェニル]-N,N'-ジフェニルベンジジン(TPT)を50nm製膜した。その後、発光層としてN,N'-ビス(1-ビレニル)-N,N'-ビス(o-トリル)-m-フェニレンジアミンを25nm製膜した。

【0027】さらに、電子注入輸送層としてAlqを25nm製膜した後、バソクブロイン(東京化成製)を0.5nm製膜し、金属拡散防止帯とした。その後、陰極としてAlLi混合膜を150nmの厚さで製膜し、素子を作成した。AlLi混合膜はアルミニウムとリチウムをそれぞれ独立な蒸着元から蒸発させる強蒸着法によって作製した。これらの製膜は一度も真空を破ることなく、連続して行った。

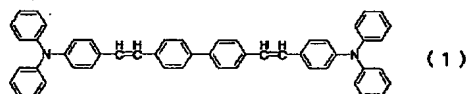
【0028】なお、膜厚は水晶振動子によってモニターした。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、引き続き特性測定を行った。得られた素子に電

圧を印加したところ、均一な緑色の発光が得られた。この素子を乾燥窒素中において、初期輝度 $1000\text{ cd/m}^2$ で連続駆動（定電流）したところ、輝度が初期の半分である $500\text{ cd/m}^2$ になるのに要する時間（輝度半減期）は60hであった。また、500h駆動後の電圧上昇分は1.9Vであった。

【0029】（実施例2）発光層として（化1）に示すジスチルアリーレン誘導体（1）を用いたこと以外は第1の実施例と同様に素子を作製した。

【0030】

【化1】



得られた素子に電圧を印加したところ、均一な青緑色の発光が得られた。この素子を乾燥窒素中において、初期輝度 $1000\text{ cd/m}^2$ で連続駆動（定電流）したところ、輝度半減期は180hであった。また、500h駆動後の電圧上昇分は3.0Vであった。

【0031】（実施例3）金属拡散防止帯として5、10、15、20-テトラフェニル-21H、23H-ポルフィンをういたこと以外は第1の実施例と同様に素子を作製した。得られた素子に電圧を印加したところ、均一な緑色の発光が得られた。この素子を乾燥窒素中において、初期輝度 $1000\text{ cd/m}^2$ で連続駆動（定電流）したところ、輝度半減期は75hであった。また、500h駆動後の電圧上昇分は2.6Vであった。

【0032】（実施例4）金属拡散防止帯として4、4'-ジフェニル-2、2'-ジピリジンを用いたこと以外は第1の実施例と同様に素子を作製した。得られた素子に電圧を印加したところ、均一な緑色の発光が得られた。この素子を乾燥窒素中において、初期輝度 $1000\text{ cd/m}^2$ で連続駆動（定電流）したところ、輝度半減期は50hであった。また、500h駆動後の電圧上昇分は3.3Vであった。

【0033】（実施例5）基板にはガラス上に透明な陽極としてインジウム錫酸化膜（ITO）をあらかじめ形成し、電極の形にパターニングしたものを用いた。この基板を十分に洗浄した後、蒸着する材料と一緒に真空装置内にセットし、 $10^{-4}\text{ Pa}$ まで排気した。その後、正孔注入輸送層としてN,N'-ビス[4'-(N,N-ジフェニルアミノ)-4-ピフェニル]-N,N'-ジフェニルベンジジン（TPPT）を50nm製膜した。その後、発光層としてN,N'-ビス（1-ピレニル）-N,N'-ビス（o-トリル）-m-フェニレンジアミンを25nm製膜した。

【0034】さらに、電子注入輸送層としてAlqを25nm製膜した後、バソクプロイン（東京化成製）を0.2nm製膜し、金属拡散防止帯とした。その後、陰極としてCaを10nm製膜した後、Alを150nm

の厚さで製膜し、素子を作成した。これらの製膜は一度も真空を破ることなく、連続して行った。

【0035】なお、膜厚は水晶振動子によってモニターした。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、引き続き特性測定を行った。得られた素子に電圧を印加したところ、均一な緑色の発光が得られた。この素子を乾燥窒素中において、初期輝度 $1000\text{ cd/m}^2$ で連続駆動（定電流）したところ、輝度が初期の半分である $500\text{ cd/m}^2$ になるのに要する時間（輝度半減期）は40hであった。また、500h駆動後の電圧上昇分は2.9Vであった。

【0036】（実施例6）基板にはガラス上に透明な陽極としてインジウム錫酸化膜（ITO）をあらかじめ形成し、電極の形にパターニングしたものを用いた。この基板を十分に洗浄した後、蒸着する材料と一緒に真空装置内にセットし、 $10^{-4}\text{ Pa}$ まで排気した。その後、正孔注入輸送層としてN,N'-ビス[4'-(N,N-ジフェニルアミノ)-4-ピフェニル]-N,N'-ジフェニルベンジジン（TPPT）を50nm製膜した。その後、発光層としてN,N'-ビス（1-ピレニル）-N,N'-ビス（o-トリル）-m-フェニレンジアミンを25nm製膜した。

【0037】さらに、電子注入輸送層としてAlqを25nm製膜した後、4、7-ジフェニル-1、10-フェナンスロリンを0.01nm/sの蒸着速度で30秒間堆積し、金属拡散防止帯とした。その後、陰極としてAlLi混合膜を150nmの厚さで製膜し、素子を作成した。AlLi混合膜はアルミニウムとリチウムをそれぞれ独立な蒸着元から蒸発させる強蒸着法によって作製した。これらの製膜は一度も真空を破ることなく、連続して行った。

【0038】なお、膜厚は水晶振動子によってモニターした。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、引き続き特性測定を行った。得られた素子に電圧を印加したところ、均一な緑色の発光が得られた。この素子を乾燥窒素中において、初期輝度 $1000\text{ cd/m}^2$ で連続駆動（定電流）したところ、輝度が初期の半分である $500\text{ cd/m}^2$ になるのに要する時間（輝度半減期）は95hであった。また、500h駆動後の電圧上昇分は2.1Vであった。

【0039】（比較例1）比較例1として、金属拡散防止帯を設けなかったこと以外は第1の実施例と同様に素子を作製した。この素子に電圧を印加したところ、均一な緑色の発光が得られた。初期輝度 $1000\text{ cd/m}^2$ で連続駆動（定電流）したときの輝度半減期は18h、500h駆動後の電圧上昇分は4.1Vであった。

【0040】（比較例2）比較例2として、金属拡散防止帯を設けなかったこと以外は第2の実施例と同様に素子を作製した。この素子に電圧を印加したところ、均一な青緑色の発光が得られた。初期輝度 $1000\text{ cd/m}^2$ で連続駆動（定電流）したところ、輝度が半分である

500cd/m<sup>2</sup>になるのに要する時間(輝度半減期)は110hであった。また、500h駆動後の電圧上昇分は3.7Vであった。

【0041】第1から第6の実施例および比較例1、2に示した結果より、本実施例で得られた素子は比較例で得られた素子よりも駆動耐久性に優れていることが明らかになった。

【0042】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、駆動耐久性に優れた有機電界発光素子が得られるという有利な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

\*【図1】本発明における電界発光素子の構成の断面図

【符号の説明】

1 ガラス基板

2 陽極

3 正孔注入層

4 正孔輸送層

5 発光層

6 電子輸送層

7 電子注入層

10 8 金属拡散防止帯

9 陰極

\*

【図1】

